

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP96/01304

日 本 国 特 許 庁

17.05.96

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

08/973416

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1995年 5月17日

REC'D 26 JUL 1996

出 願 番 号
Application Number:

平成 7年特許願第118430号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

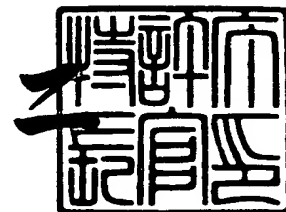
日本テトラパック株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1996年 6月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

清川 佑



出証番号 出証特平08-3047426

【書類名】 特許願

【整理番号】 NTP-28

【提出日】 平成 7年 5月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明の名称】 液体食品包装用積層体

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

 【氏名】 原 盛男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

 【氏名】 小林 紀夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目2番19号 日本テトラパック株式会社内

 【氏名】 田中 順

【特許出願人】

 【識別番号】 000229232

 【氏名又は名称】 日本テトラパック株式会社

 【代表者】 クラース ドゥリエ

【代理人】

 【識別番号】 100105083

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田中 義敏

【代理人】

 【識別番号】 100088111

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 正三

【復代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩崎 幸邦

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【復代理人】

【識別番号】 100104031

【弁理士】

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

【代理関係の特記事項】 特許出願人 日本テトラパック株式会社の復代理人

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

特平 7-118430

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401335

【包括委任状番号】 9501043

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体食品包装用積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を最内層とする液体食品包装用積層体。

【請求項2】 多孔性無機物質が合成ゼオライトである請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 疎水性熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂である請求項1又は2に記載の積層体。

【請求項4】 ポリオレフィン樹脂がポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂である請求項3に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、果汁、牛乳、酒等水性の液体食品包装用積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

液体食品包装密封用の樹脂製容器や紙製容器は、十分な強度を有し、軽量であるため、その利用範囲が広がっている。

【0003】

しかし、樹脂製容器や紙製容器は、金属缶等に比べて酸素透過量が大きく、密封保存中の内容物の風味に劣化が認められ、内容物の賞味期間が短い等の欠点を有していた。

【0004】

そこで、賞味期間延長のため、樹脂製容器の場合には、エチレンービニルアルコール共重合体等の酸素バリアー性樹脂を介在させたり、紙製容器の場合には、アルミニウム箔やエチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂等の酸素バリアー性樹脂、或いはシリカ等の無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムを紙基材にラミネートした容器が開発され、液体食品の保存に使用されている

【0005】

又、積層体を構成する樹脂層や接着層に、ステアリン酸コバルト等の酸化触媒や、鉄粉や還元性有機化合物を含有する酸素吸収性容器等が提案されている。

【0006】

しかしながら、上記酸素バリアー性樹脂を積層した容器においても、その遮断性は完全ではないし、アルミニウム箔や無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムをラミネートした容器においては、ラミネート時や容器の成型加工時に微小亀裂（ピンホール）が生じる危険性があり、酸素ガスバリアーが低下し易い。

【0007】

又、鉄粉を含有する場合、十分な効果を得るためには重量増加が著しく、軽量容器としての特性を失ってしまう。加えて衛生性にも問題がある。酸化触媒を用いる場合、その衛生性と機能発現の制御に問題がある。

【0008】

更に、還元性有機化合物を用いる場合、安全なものを使用し、該有機化合物の耐熱性や、樹脂層からの溶出に注意を払う必要がある等の困難を伴う。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、軽量で、酸素による劣化を防止し、内容物を安全かつ長期間保存し得る、還元性有機化合物含有の樹脂層を持つ液体食品の包装用積層体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を含むポリオレフィン樹脂等の樹脂層を最内層とした積層体が、本発明の目的を達成し得ることを見出して、本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明は、アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を最内層とする液体食品包装用積層体を要旨とする

【0012】

なお、本発明の積層体において、最内層とは、該積層体を用いて液体食品を包装したときに液体食品に最も近い層、すなわち、液体食品が直接触れる層を意味する。

【0013】

本発明で用いられるアスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アラボアスコルビン酸及びそれらの塩類（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アシル誘導体（ステアロイルやパルミトイル誘導体）等が挙げられる。

【0014】

本発明で用いられる多孔性無機物質としては、ゼオライト、シリカゲル、セピオライト、多孔質シリカ、多孔質シリカーアルミナ等が挙げられる。これらの中でも、特にゼオライトが望ましい。

【0015】

ゼオライトとしては、天然ゼオライトも使用可能であるが、均一性や不純物を含まないという点から、合成ゼオライトが好ましく、特にA型、X型及びY型ゼオライトが好ましい。これらの合成ゼオライトは、水素型でも良く、カチオン型（ナトリウム型、カリウム型、カルシウム型等）でも良い。

【0016】

これら多孔性無機物質は、乾燥後用いるのが望ましい。

【0017】

疎水性熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、エチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体、アイオノマー、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体等が用いることができる。

【0018】

ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂（低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等）、ポリプロピレン系樹脂（ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体

、エチレン-プロピレンブロック共重合体等)、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、ポリメチルペンテン-1等を挙げることができる。

【0019】

エチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸等の α -不飽和カルボン酸との共重合体が挙げられる。

【0020】

本発明で用いられる不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、上記ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸若しくはその誘導体をグラフトさせて得たものである。

【0021】

不飽和カルボン酸としては、 α -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。 α -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が、 α 、 β 不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、マレイン酸、無水マレイン酸等が、環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、ハイミツク酸、無水ハイミツク酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、クロリデン酸等が、それぞれ挙げられる。

【0022】

環状オレフィン共重合体は、環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体である。

【0023】

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、2-ノルボルネン等が、 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が、それぞれ挙げられる。

【0024】

上記の熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が好ましい。

【0025】

アスコルビン酸類を多孔性無機物質に担持する方法としては、適当な媒体の存在下、両者を接触する方法が挙げられる。媒体としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等が使用可能である。

【0026】

望ましい担持方法は、アスコルビン酸類のエタノール等の低級アルコール溶液に、多孔性無機物質を浸漬するか、多孔性無機物質を充填したカラムに、該溶液を通す等して、該溶液を多孔性無機物質に吸着、作用させる方法である。これらの方法は加温下で行っても良い。

【0027】

アスコルビン酸類と多孔性無機物質は、多孔性無機物質をアスコルビン酸類の1～50重量倍、特に1.2～10重量倍となるような割合で用いられる。

【0028】

上記のようにしてアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質（以下、担持多孔性無機物質という。）を疎水性熱可塑性樹脂に分散する方法としては、該熱可塑性樹脂の熔融温度以上の温度で、適当な混練機、特に望ましくは押出機内で、両者を混練する方法が好ましい。

【0029】

担持多孔性無機物質と該熱可塑性樹脂は、保存する水性食品の種類、保存期間、保存内外の雰囲気等により一概に規定できないが、両者の混練物中、上記担持多孔性無機物質が2～50重量%、好ましくは5～30重量%となる比率で混練する。

【0030】

これらの混練割合は、本発明の積層体の最内層となる際の樹脂層における割合であるので、上記担持多孔性無機物質の含有量が上記の範囲を超えるマスターバッチを予め調製し、積層体とする際に該熱可塑性樹脂で希釈して上記の混練割合とすることも可能である。

【0031】

本発明の積層体は、上記のような混練物からなる樹脂層を最内層とするもので

あるが、積層体の基材層としては、各種合成樹脂製フィルムやシート、紙、金属箔等、或いはこれらの積層体等の液体食品包装用の基材層として通常用いられるものであれば、いずれもが使用可能である。

【0032】

基材層と上記樹脂層との積層方法は、特に限定されるものではなく、通常の積層方法が採用できる。

【0033】

例えば、上記基材層上に上記樹脂層を押出しコーティングする押出しラミネーション法、上記基材層とフィルムやシート状の上記樹脂層を接着剤等を介して積層するドライラミネーション法、上記基材層又はフィルムやシート状の上記樹脂層の少なくとも表面を溶融して両者を積層するダイレクトラミネーション法、上記基材層とフィルムやシート状の上記樹脂層とを、両者の中間に接着層となる等の素材を押出してラミネーションする、いわゆるサンドイッチラミネーション法、基材層となる合成樹脂と上記樹脂層となる上記樹脂混練物を、それぞれ押出機等に装着されたフラットダイやサーキュラーダイから押出し、両者を積層する共押出しラミネーション法等が挙げられる。

【0034】

本発明の積層体は、上記のように基材層と上記樹脂層を基本層とするが、両者の中間や基材層の外部に同じ部材や他の部材（例えば、ガスバリアー性樹脂層、無機酸化物蒸着合成樹脂フィルム等）からなる層を設ける多層体とすることは任意である。

【0035】

上記のような構成からなる本発明の積層体から成形される液体食品用容器は充填、密封された内容物の液体食品からの水分が最内層に作用することにより、酸素吸収効果が発現する。

【0036】

すなわち、樹脂層内のアスコルビン酸類は、常温の乾燥状態では酸素の存在下でも安定であるため、包装材の保管中はその効果が保持されている。しかし、内容物が充填されると、該熱可塑性樹脂を通して、水分が徐々に上記担持多孔性無

機物質に到達し、アスコルビン酸類が酸素吸収能を発揮する。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0038】

(実施例)

温エタノール7.2 lに、アスコルビン酸300 gを溶解した溶液を、A型ゼオライト500 gを充填したガラス製カラムに、ゆっくり通して該ゼオライトにアスコルビン酸を担持した。この担持ゼオライトを冷エタノールで洗浄後、減圧下乾燥してアスコルビン酸担持ゼオライトを調製した。

【0039】

得られたアスコルビン酸担持ゼオライト30重量部、低密度ポリエチレン（密度 0.919 g/cm^3 ）（LDPE）70重量部を二軸押出機に供給して混練し、アスコルビン酸担持ゼオライト含有量30重量%のマスターバッチを得た。

【0040】

アスコルビン酸担持ゼオライトの含有量が10重量%となるように、上記マスターバッチと上記で用いたLDPEを、更にエチレン-アクリル酸共重合体（密度 0.94 g/cm^3 ）（EAA）を、それぞれ押出機に供給すると共に、該押出機に装着したサーキュラーダイから共押出しして、該担持ゼオライト含有LDPE層 $30\text{ }\mu\text{m}$ とEAA層 $10\text{ }\mu\text{m}$ の2層からなるインフレーションフィルムを成形した。

【0041】

次に、上記2層インフレーションフィルムとLDPE（ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）-板紙（坪量 200 g/m^2 ）-LDPE（ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）-アルミニウム箔（ $7\text{ }\mu\text{m}$ ）からなる基材とを、EAA（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を接着層として、 280°C でサンドイッチラミネーションし、下記構成からなる本発明の積層体を作製した。

【0042】

LDPE-板紙-LDPE-アルミニウム箔 || EAA || EAA-担持ゼオライト含有LDPE

上記積層体を用いて、担持ゼオライト含有LDPE層が容器の内面側となるように、紙容器用充填機にて、溶存酸素濃度0.5容量ppmの脱気水を250ml充填して、レンガ型の紙容器を得た。

【0043】

脱気水を充填した上記紙容器を、温度37℃の恒温室に一定期間保存して、脱気水の溶存酸素濃度を測定し、その結果を表1に示した。

【0044】

(比較例1)

アスコルビン酸を担持しないA型ゼオライトを用いた以外は、実施例と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例と同時に評価を行った。

【0045】

評価結果を表1に示した。

【0046】

(比較例2)

アスコルビン酸担持ゼオライトを用いず、実施例と同様にして作製した積層体について、実施例と同時に評価を行ったが、比較例1と同等の結果であった。

【0047】

【表1】

保存期間	溶存酸素濃度 (容量ppm)			
	充填直後	7日	14日	28日
実施例	0.5	1.1	1.3	1.8
比較例1	0.5	1.3	2.0	3.1

【0048】

【発明の効果】

本発明の積層体は、基材層を通して侵入して来る酸素を吸収して低減するので、該積層体で包装された液体食品の酸素による劣化を抑制することができ、液体食品の品質の保持、賞味期間の延長を可能とする。

【0049】

又、この酸素吸収能は、多孔性無機物質に担持されるアスコルビン酸類の濃度

、担持多孔性無機物質の添加量を変えることによって容易に調整でき、従って、液体食品の種類や保存中の内外部の環境に応じて、簡単に対応することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 内外部からの酸素による劣化を防ぎ、内容物を安全かつ長期間保存可能な水性の液体食品包装用積層体の提供。

【構成】 アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を分散した疎水性熱可塑性樹脂層を最内層とする積層体。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000229232
【住所又は居所】 東京都港区赤坂2丁目2番19号
【氏名又は名称】 日本テトラパック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105083
【住所又は居所】 東京都大田区東糞谷四丁目6番20号 日本テトラ
パック株式会社内
【氏名又は名称】 田中 義敏

【代理人】

【識別番号】 100088111
【住所又は居所】 東京都大田区東糞谷4-6-20 日本テトラパッ
ク株式会社 研究開発本部知的財産権部
【氏名又は名称】 清水 正三

【代理人】

申請人
【識別番号】 100083806
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 三好 秀和

【代理人】

【識別番号】 100100712
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【代理人】

【識別番号】 100095500
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【代理人】

【識別番号】 100104031
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】 高久 浩一郎

特平 7-118430

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229232]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区赤坂2丁目2番19号
氏 名 日本テトラパック株式会社
2. 変更年月日 1996年 1月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区紀尾井町6番12号
氏 名 日本テトラパック株式会社